第36卷 第2期 中国腐蚀与防护学报 Vol.36 No.2
2016年4月 Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection Apr. 2016

节节草提取物在盐酸介质中对碳钢的缓蚀行为研究

陈 文 管春平 杨申明 胡小安

楚雄师范学院化学与生命科学系 楚雄 675000

摘要： 利用极化曲线、电化学阻抗谱研究了节节草提取物对Q235钢在盐酸溶液中的缓蚀性能。结果表明，采用热水浸提法得到的节节草提取物，可明显减缓Q235钢在1 mol·L^{-1} HCl溶液中的腐蚀，属阴极抑制为主的混合型缓蚀剂。提取物的缓蚀性能随浓度增大而增强，并在实验温度范围内较稳定。阻抗数据拟合结果表明，提取物中的缓蚀剂分子在Q235钢表面的吸附同时符合Langmuir和Dhar-Flory-Huggins等温吸附方程。光谱分析和SEM观察分别证实了提取物在Q235钢表面的吸附及其对Q235钢在盐酸中的缓蚀作用。

关键词： Q235钢 节节草 极化曲线 电化学阻抗谱

中图分类号： TG174.14 **文献标识码：** A **文章编号：** 1005-4537(2016)02-0177-08

Corrosion Inhibition of Equisetum Ramosissimum Extractive for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution

CHEN Wen, GUAN Chunping, YANG Shenming, HU Xiaoan

Department of Chemistry and Life Science, Chuxiong Normal University, Chuxiong 675000, China

Abstract: The inhibition effect of *Equisetum ramosissimum* extractive (ERE), extracted by hot water extraction method, on the corrosion of Q235 steel in 1 mol·L^{-1} HCl solution was investigated by means of polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that ERE could effectively inhibited the steel corrosion, and acted as a mixed-type inhibitor with predominant control of the cathodic reaction. The inhibition efficiency increased with increasing dose of the extractive and was stable within the range of experimental temperature (20~50 ℃). By fitting the EIS data, it was found that the adsorption of ERE molecules on the steel surface obeyed both the Langmuir and the Dhar-Flory-Huggins adsorption isotherms. Spectroscopic analysis and scanning electron microscope observation confirmed existence of a adsorbed film of ERE on the steel surface.

Key words: Q235 steel, equisetum ramosissimum, polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy

1 前言

添加缓蚀剂是一种常用的金属和合金的腐蚀防护手段，由于其成本低廉且适用性强而得到广泛应用[1]。酸性环境下采用的有机类缓蚀剂多为含N，S和O等的杂环化合物，其缓蚀原理是通过这些杂原子作为活性中心在金属表面吸附成膜[2,3]。随着人们生态系统保护意识的增强，一些优良的有机缓蚀剂由于其对环境的危害而受到应用限制[4]。从植物中提取具有环境优势的缓蚀剂逐渐成为人们研究的一个热点[5-8]。节节草 (*Equisetum ramosissimum*) 属蕨

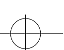
定稿日期： 2015-06-26

基金项目： 国家自然科学基金项目 (51361001)和楚雄师范学院学术骨干培养项目 (12YJGG02) 资助

作者简介： 陈文，男，1973年生，博士，副教授

通讯作者： 陈文，E-mail：chenw@cxtc.edu.cn，研究方向为金属表面处理

DOI：10.11902/1005.4537.2015.079



类木贼科多年生草本植物，在我国云南、贵州、甘肃等地广泛分布。文献[9,10]报道，节节草植物成分内含有大量有机酸、糖苷和黄酮类物质。这些有机物中的羟基、羧基以及杂原子都可能作为潜在缓蚀剂的吸附中心。本文通过水浸提取节节草植物成分作为缓蚀剂，利用电化学方法研究了其在盐酸介质中对Q235钢的缓蚀性能，考察了浓度和温度对缓蚀效率的影响，并初步探讨了提取物在金属上的吸附行为。

2 实验方法

2.1 材料和试剂

实验材质为Q235钢，其化学成分(质量分数，%)为：C 0.12，Mn 0.35，Si 0.14，P 0.019，S 0.010，Fe 余量。节节草采摘于云南楚雄西山公园，洗净后室温阴干，放置烘箱中于50 ℃烘约48 h，粉碎后过300目筛，贮于广口瓶中备用。盐酸、丙酮均为分析纯试剂。节节草提取液 (ERE) 的制备过程如下：取10 g节节草粉样，加200 mL蒸馏水，放置水浴锅中80 ℃浸提2 h，真空抽滤后去除残渣，滤液用旋转蒸发仪旋蒸成浓缩液。粉样与残渣质量之差定为缓蚀剂总量，依此量计算浓缩液中提取物的含量。

2.2 电化学测试

实验仪器为CHI604E电化学工作站。实验采用标准三电极体系，工作电极为用环氧树脂封装的Q235钢电极，辅助电极为Pt电极，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，此实验中电位均相对于此电极。Q235钢电极的裸露面积为1 cm^2，裸露面依次用600#，1200#和2000#砂纸打磨至镜面；经丙酮超声脱脂，用蒸馏水冲洗后即放入待测溶液中，浸泡1 h待开路电位 (E_{ocp}) 达到稳定值。实验温度为20~50 ℃。极化曲线扫描区间为±250 mV (*vs* E_{ocp})，扫描速率为1 mV·s^{-1}，利用Tafel外推法拟合相关参数。电化学阻抗谱扫描频率范围为10^5~10^{-2} Hz，扰动为E_{ocp}上施加 ±10 mV的正弦波。根据体系选择合适的等效电路，采用ZSimpWin3.10软件对阻抗数据进行拟合。

2.3 光谱分析和SEM测试

红外光谱 (FTIR) 测试采用TENSOR 27型红外光谱仪，范围为400~4000 cm^{-1}。紫外光谱 (UV) 测试采用UV 765型紫外可见分光光度计，测试范围为200~1000 nm。Q235钢表面腐蚀形貌采用扫描电镜 (SEM，JEOL JSM-5900LV型) 进行观察，加速电压为10.0 kV。

3 结果与讨论

3.1 极化曲线

图1为不同温度 (20~50 ℃) 下Q235钢电极在空白和含有不同浓度ERE的1 mol·L^{-1} HCl溶液中

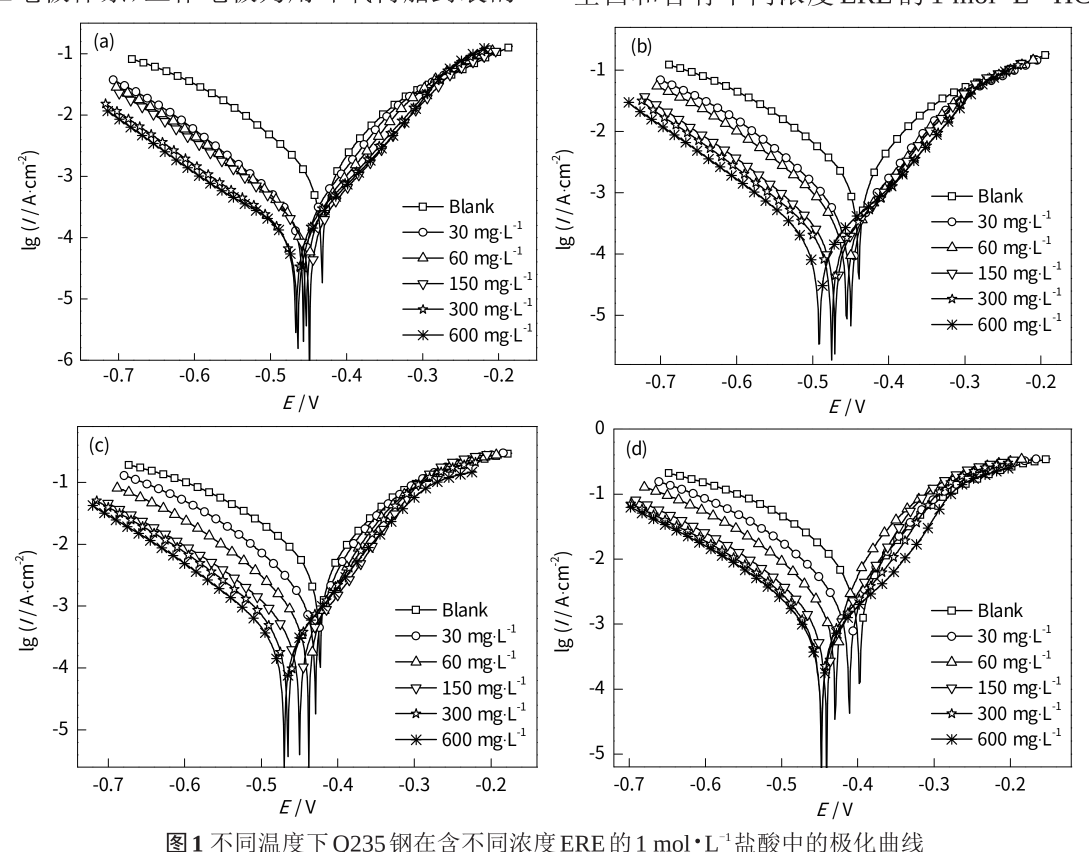


图1 不同温度下Q235钢在含不同浓度ERE的1 mol·L^{-1}盐酸中的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of Q235 steel in 1 mol·L^{-1} HCl solutions containing various concentrations of ERE at 20 ℃ (a), 30 ℃ (b), 40 ℃ (c) and 50 ℃ (d)

的极化曲线。相关拟合参数 (自腐蚀电位 E_{corr}，腐蚀电流密度 I_{corr}，阴极 Tafel 斜率 b_c，阳极 Tafel 斜率 b_a 和缓蚀率 IE (%)) 列于表1。缓蚀效率依据下式计算：

$$IE\% = (1 - I_{corr}/I^0_{corr}) \times 100\% \qquad (1)$$

其中，I_{corr} 和 I^0_{corr} 分别为Q235钢在含有缓蚀剂的溶液和空白溶液中的腐蚀电流密度。

从图1和表1可见，相对于空白溶液，添加ERE后，自腐蚀电位负移，且阴阳极极化曲线均向低电流密度方向移动；腐蚀电流密度均随着ERE浓度的增加而逐渐减小，缓蚀效率增大，说明ERE的加入同时抑制了Q235钢的阳极溶解和阴极析氢过程。图1中几乎平行且负移程度较大的阴极曲线和表1中变化不大的阴极Tafel斜率，说明ERE对Q235钢的缓蚀作用主要通过抑制析氢过程为主；ERE缓蚀分子的吸附使电极表面阴极反应活性点减少，腐蚀速率降低。相比阴极曲线，加入ERE后阳极分支受电极表面电位影响较大，由于ERE在Q235钢表面的吸附，弱极化区极化电流较小；随着极化电位的逐渐正移，极化电流增大较快，这与表1中较小的阳极Tafel斜率相一致；在强极化区的高电位部分，添加ERE的极化曲线与空白溶液中的极化曲线基本重合。说明ERE中的缓蚀剂分子在Q235钢上的吸附依赖于金属表面的电化学性质，极化电位的增加使Q235钢溶解速率增大，造成缓蚀剂分子在Q235钢表面脱附速率大于其吸附速率[11]；当极化电位增大到一定程度，缓蚀剂分子可能完全从电极表面脱附[12]。根据文献[13,14]，添加ERE后，自腐蚀电位负移范围在85 mV以内，且对Q235钢腐蚀的阴阳极反应均有明显抑制。因此，ERE属于以阴极抑制为主的混合型缓蚀剂。由图1看出，相比空白溶液，添加

表1 不同温度下Q235钢在含不同浓度ERE的1 mol·L⁻¹盐酸中的极化曲线拟合参数

Table 1 Polarization parameters for Q235 steel in 1 mol·L⁻¹ HCl containing different concentrations of ERE at different temperatures

Temperature / ℃	c / mg·L^{-1}	E_{corr} / mV	b_a / mV·dec^{-1}	b_c / mV·dec^{-1}	I_{corr} / μA·cm^{-2}	IE / %
20	Blank	−432	97.9	124.8	1265	
	30	−457	68.3	101.7	241	81.0
	60	−453	69.5	105.7	203	84.0
	150	−449	74.6	109.8	174	86.2
	300	−467	73.8	120.0	138	89.1
	600	−464	74.4	136.0	128	89.9
30	Blank	−439	103.2	135.7	2369	---
	30	−450	72.4	94.4	350	85.2
	60	−455	74.6	100.1	327	86.2
	150	−471	72.6	100.9	178	92.5
	300	−475	74.2	104.3	156	93.4
	600	−492	83.2	107.6	150	93.7
40	Blank	−423	102.5	139.9	5772	---
	30	−429	82.9	141.2	188	67.3
	60	−438	66.4	112.5	653	88.7
	150	−450	68.2	109.9	378	93.4
	300	−465	69.7	105.7	339	94.1
	600	−470	74.7	107.3	281	95.1
50	Blank	−398	101.3	131.2	6335	---
	30	−411	82.1	129.5	3005	52.6
	60	−430	89.3	131.2	1818	71.3
	150	−441	69.5	116.2	997	84.3
	300	−448	78.3	118.8	854	86.5
	600	−448	85.7	118.4	779	87.7

ERE后4种不同温度下的极化曲线变化趋势一致。表1中各极化曲线拟合参数也同样说明，温度对ERE的缓蚀作用影响不大，即使在50 ℃的1 mol·L^{-1}盐酸中，600 mg·L^{-1}的ERE的缓蚀效率仍达到87.7%。

3.2 电化学阻抗谱

图2为不同温度(20~50 ℃)下Q235钢电极在空白和含有不同浓度ERE的1 mol·L^{-1} HCl溶液中的Nyquist图。可以看出，空白溶液中Q235钢的Nyquist图仅包含一个被压缩的容抗弧，意味着电极反应受一个时间常数控制；添加ERE后的Nyquist图在高频范围内为一个压缩的容抗弧，在中低频区内为一不规则的容抗弧，说明此时电极反应由两个时间常数控制。高频区容抗弧反映了界面双电层和电子转移电阻的弛豫过程，其为圆心在图谱实轴之下的半圆弧，这与碳钢腐蚀过程中电极界面的异质性、粗糙度等引起的弥散效应有关[15]；中低频容抗弧的大小由ERE中的缓蚀剂分子在电极表面吸附膜电容和膜层阻抗决定。与空白溶液的Q235钢电极相比，4种温度下的缓蚀溶液中Q235钢电极Nyquist图的形状及容抗弧大小均发生改变，说明ERE吸附膜的形成改变了金属表面的腐蚀动力学过程。随着ERE浓度的增大，高低容抗弧的半径均明显变大，意味着金属界面上电荷转移电阻的增大，膜内电子传输过程也随之变得困难。结合图谱特征与体系环境，分别采用图3a和b中的等效电路图对空白溶液和添加ERE体系阻抗谱进行拟合。其中，R_s为溶液电阻，R_{ct}和R_f分别为电荷转移电阻和膜层电阻，CPE_{dl}和CPE_f分别代表双电层和膜层的常相角元件。CPE对应的阻抗可以通过下式得到[16]：

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \tag{2}$$

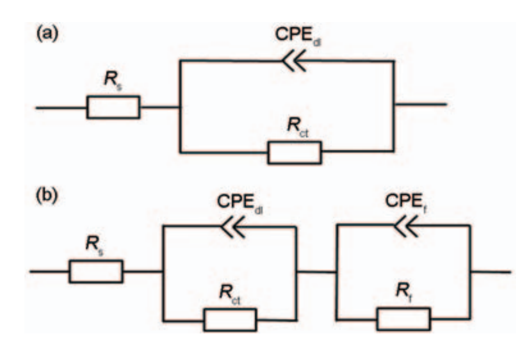


图3 Q235钢在空白和添加ERE体系的1 mol·L^{-1}盐酸溶液中的等效电路图

Fig.3 Equivalent circuit modes for Q235 steel in 1 mol·L^{-1} HCl solutions without (a) and with (b) ERE

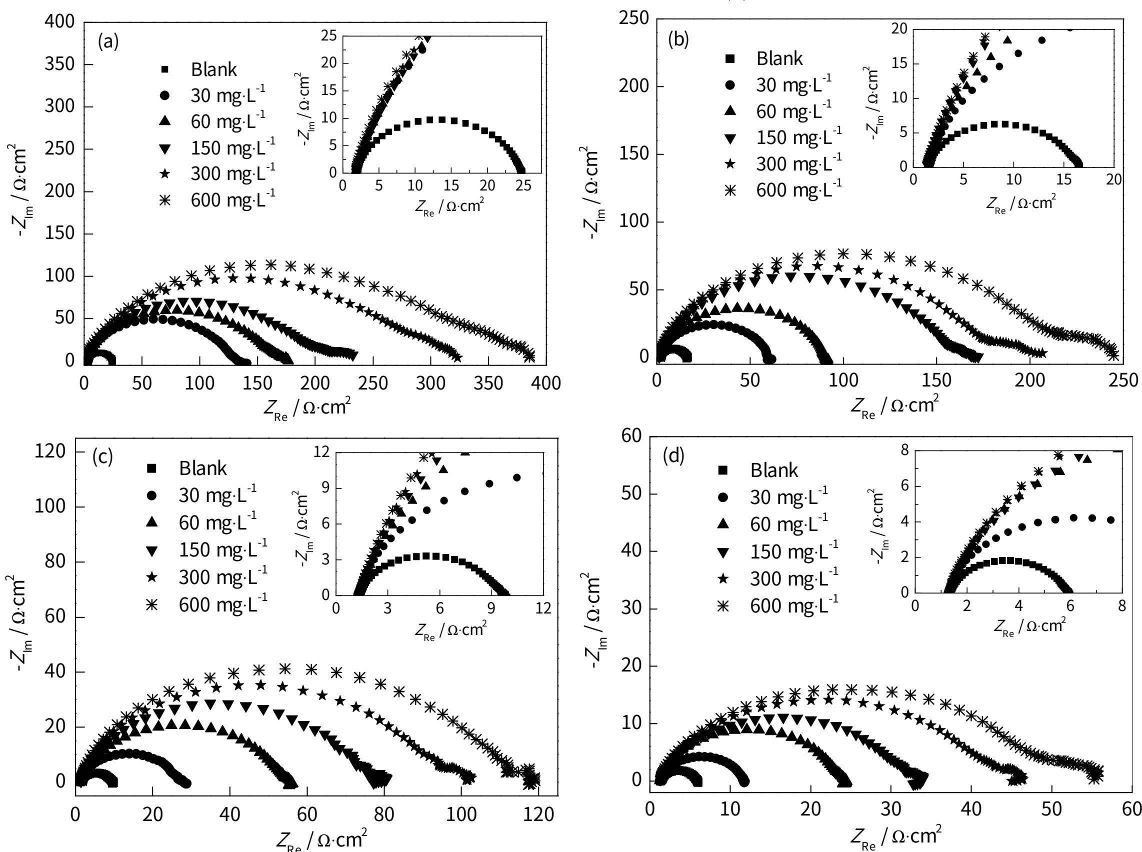


图2 不同温度下Q235钢在含不同浓度ERE的1 mol·L^{-1}盐酸中的Nyquist图

Fig.2 Nyquist plots for Q235 steel in 1 mol·L^{-1} HCl solutions containing various concentrations of ERE at 20 ℃ (a), 30 ℃ (b), 40 ℃ (c) and 50 ℃ (d)

其中，Y_0和n分别为相应的阻抗模数和弥散指数，ω是角频率($\omega=2\pi f$)，j是虚数单位($j^2=-1$)。根据拟合得到的Y_0及相应的R_i(i代表双电层或膜层)值，由下式可获得相应的双电层电容(C_{dl})和膜电容(C_f)[17]：

$$C_i=(Y_{0i}R_i^{1-n_i})^{1/n_i} \quad (3)$$

ERE钢电极的缓蚀效率可以通过下式计算：

$$IE\%=\left(1-R_{ct}^0/R_p\right)\times100\% \quad (4)$$

其中，R_{ct}^0是空白溶液中Q235钢腐蚀的电子转移电阻；R_p是缓蚀溶液中钢电极腐蚀反应的极化电阻，其值为R_{ct}与R_f之和。

图2中的阻抗数据拟合后的电化学参数及缓蚀效率列于表2。可以看到，随着ERE浓度的升高，R_{ct}逐渐增大，而C_{dl}减少，表明浓度越大，更多介电常数较小的ERE有机分子取代水分子而吸附在Q235钢表面。膜层阻抗和膜层电容的变化可能与不同温度下吸附层厚度和完整度有关[18]。由表中数据进一步看出，4种温度下，含600 mg·L^{-1} ERE的缓蚀效率均在90%以上，ERE缓蚀性能并没有随实验温度的上升而明显改变，此结果与极化曲线相一致。

3.3 吸附行为研究

有机缓蚀剂对金属的缓蚀是通过金属/溶液界面的吸附成膜实现的，其作用机理可由吸附等温式描述。假设ERE分子在Q235钢表面的吸附符合Langmuir吸附等温式[19]：

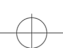
$$c_{ERE}/\theta=1/K_{ads}+c_{ERE} \quad (5)$$

其中，覆盖度θ采用EIS得到的缓蚀率IE(%)表示；c_{ERE}为缓蚀剂浓度(mg·L^{-1})；K_{ads}为吸附平衡常数(L·mg^{-1})，其值的热力学意义可表示为[20]：

表2 不同温度下Q235钢在含不同浓度缓蚀剂的1 mol·L^{-1}盐酸中的阻抗图谱拟合结果

Table 2 Impedance parameters for Q235 steel in 1 mol·L^{-1} HCl solutions containing different concentrations of ERE at different temperatures

Temperature / ℃	c / mg·L^{-1}	C_{dl} / μF·cm^{-2}	R_{ct} / Ω·cm^2	C_f / mF·cm^{-2}	R_f / Ω·cm^2	IE / %
20	Blank	257	22.7	---	---	---
	30	117	117.4	18.9	15.6	82.9
	60	102	143.9	13.9	29.2	86.8
	150	86	175.6	25.2	56.3	90.2
	300	66	249.6	8.6	72.9	92.9
	600	61	283.2	5.8	101.4	94.1
30	Blank	334	14.8	---	---	---
	30	175	40.8	10.9	17.2	74.5
	60	112	78.3	37.2	10.5	83.3
	150	64	144.5	17.0	22.2	91.1
	300	52	162.7	23.3	38.1	92.6
	600	44	187.6	11.0	53.6	93.9
40	Blank	574	8.3	---	---	---
	30	201	24.73	15.6	2.2	69.1
	60	132	49.4	22.9	4.7	84.6
	150	76	67.9	13.7	9.9	89.3
	300	52	83.8	10.2	16.9	91.7
	600	47	92.9	2.3	22.6	92.8
50	Blank	761	4.6	---	---	---
	30	375	9.0	20.9	1.4	55.7
	60	161	20.9	22.3	1.9	79.8
	150	109	27.4	12.8	4.9	85.7
	300	77	36.2	10.7	8.6	89.7
	600	68	42.9	19.4	12.0	91.6



$$K_{ads} = 1/c_{solvent} \times \exp(-\Delta G^{\theta}_{ads}/RT) \quad (6)$$

其中，$c_{solvent}$为溶剂水的浓度 (1×10^6 mg·L^{-1})，ΔG^{θ}_{ads} 为吸附过程标准Gibbs自由能变化值 (J·mol^{-1})，R为摩尔气体常数(J·mol^{-1}·K^{-1})，T为热力学温度 (K)。由式(5) 拟合的结果见图4。可见，c_{ERE}/θ与 c_{ERE} 呈较好的直线关系，确定系数 R^2(表3) 和斜率均接近于1。说明ERE分子在Q235钢表面符合Langmuir单分子层吸附模型，但其斜率偏离1，说明吸附分子之间可能存在作用力或表面吸附并非均匀。

缓蚀剂分子在碳钢表面的吸附过程实际上也是取代界面上吸附的水分子的过程[21]：

$$\mathrm{Inh}_{(sol)} + x\mathrm{H_2O}_{(ads)} \leftrightarrow \mathrm{Inh}_{(ads)} + x\mathrm{H_2O}_{(sol)} \quad (7)$$

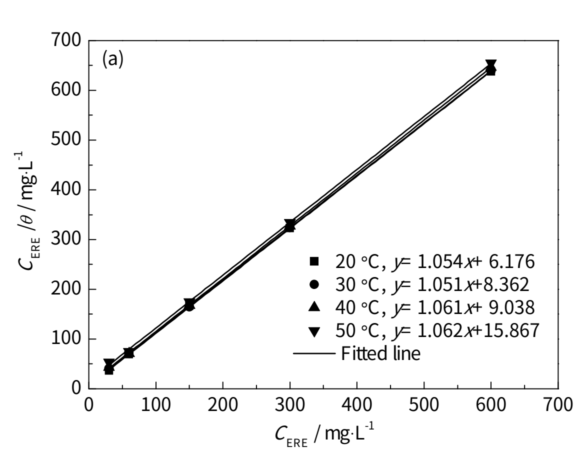
其中，$\mathrm{Inh}_{(sol)}$和 $\mathrm{Inh}_{(ads)}$分别是溶液中和吸附在金属表面的缓蚀剂分子；$H_2O_{(ads)}$和 $H_2O_{(sol)}$分别是在金属表面吸附和脱附的水分子，x是被有机分子取代的水分子的个数。为研究ERE中的缓蚀剂分子与水分子的取代过程，采用Dhar-Flory-Huggins等温吸附式[22]：

$$K_{ads}c_{ERE} = \theta \times \exp(1-x)(1-\theta)^{-x} \quad (8)$$

数据处理后的结果如图5所示，拟合结果及计算的 ΔG^{θ}_{ads} 列于表3。由图5和表3可知，根据两种吸附模型计算的 ΔG^{θ}_{ads} 均为负，说明ERE中的有机缓蚀分子属于自发性吸附；表中x值均大于1，处在2~4之间，说明每个缓蚀分子的吸附将导致2个以上水分子从Q235钢表面脱附；x值随温度有所变化则可能意味着缓蚀剂分子吸附模式的改变。

3.4 光谱表征

图5为Q235钢试片在添加600 mg·L^{-1}提取物的盐酸中浸泡1 h后的表面红外光谱。其特征峰如下：在694 cm^{-1}处的尖峰来自于COO$^-$的弯曲振动；875 cm^{-1}归属于芳环中C—H面外弯曲振动；916和1093 cm^{-1}可能为黄酮类物质C—O—C的反对称和对称振动峰；1006~1029 cm^{-1}可能为C—OH伸缩振动峰；1384 cm^{-1}属于甲基中的C—H弯曲振动；1799 cm^{-1}可能为C=O振动峰；2350 cm^{-1}处为C—H伸缩振动峰；2852~2921 cm^{-1}是芳环中C—H伸缩振动峰。这些特征峰的存在说明ERE吸附膜中含有糖苷、有机酸和黄酮等有机物，与文献[10]中节节草极性溶剂提取物成分主要含有芹菜素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷和3,4-二羟基肉桂酸基本一致。



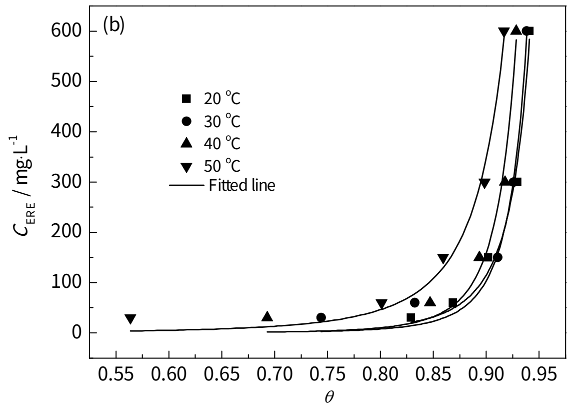


图4 Langmuir和Dhar-Flory-Huggins吸附等温线

Fig.4 Fitted plots from Langmuir (a) and Dhar-Flory-Huggins (b) adsorption isotherms

表3 Langmuir和Dhar-Flory-Huggins吸附模型的拟合参数

Table 3 Fitted parameters from Langmuir and Dhar-Flory-Huggins models

Temperature / ℃	Adsorption isotherm model	R^2	K_{ads} / L·mg^{-1}	x	ΔG^{θ}_{ads} / kJ·mol^{-1}
20	Langmuir	0.999	0.162	---	−29.2
	Dhar-Flory-Huggins	0.983	1.077	3.01	−33.8
30	Langmuir	0.999	0.119	---	−29.4
	Dhar-Flory-Huggins	0.982	2.367	3.53	−37.0
40	Langmuir	0.999	0.111	---	−30.2
	Dhar-Flory-Huggins	0.973	2.151	3.79	−37.9
50	Langmuir	0.999	0.063	---	−29.7
	Dhar-Flory-Huggins	0.985	0.250	2.74	−33.4

图6为添加150 mg·L^{-1} ERE的盐酸溶液原始态和Q235钢试片浸泡24 h后的紫外光谱。由图可见，添加150 mg·L^{-1} ERE的盐酸溶液的光谱在320 nm (弱) 和267 nm (强) 处有两个吸收峰，其中267 nm处的峰应源于糖苷配体中的苯甲酰基，320 nm处的峰可能由桂皮酰基的电子跃迁引起。这也进一步证实ERE提取物中含有C=O，C—O—C和芳香环等基团。当钢片在添加ERE的盐酸溶液中浸泡24 h后，与光谱 (a) 相比，320和267 nm处的峰强度有所降低，且有轻微的蓝移，这可能是溶液中的ERE有机分子与腐蚀产生的Fe^{2+}相互作用所致。

3.5 表面形貌分析

图7为Q235钢试片在空白和添加150 mg·L^{-1}提取物的盐酸中浸泡8 h后的表面SEM像。可见，Q235钢试片在空白盐酸溶液中的腐蚀程度较严重，表面粗糙有较多因腐蚀而形成的沟壑；而在添加ERE的盐酸溶液中腐蚀程度大大降低，表面相对平滑，有少量坑蚀和腐蚀堆积物，说明ERE分子在Q235钢表面形成的吸附膜起到了缓蚀作用。

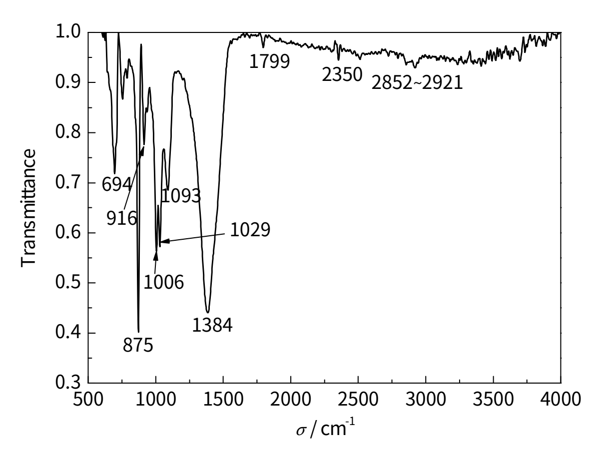


图5 ERE吸附膜层的红外谱图

Fig.5 FTIR spectrum of adsorption film of ERE

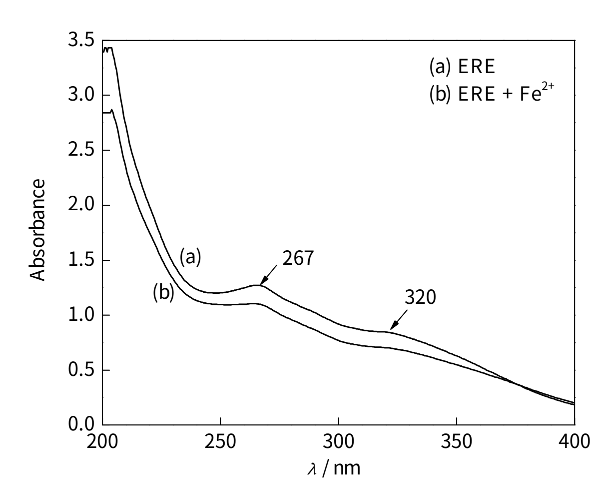


图6 含150 g·L^{-1}ERE的HCl空白溶液以及Q235钢试样浸泡24 h后的紫外光谱

Fig.6 UV spectra of 1 mol·L^{-1} HCl solution with 150 g·L^{-1} ERE before and after Q235 steel immersion for 24 h

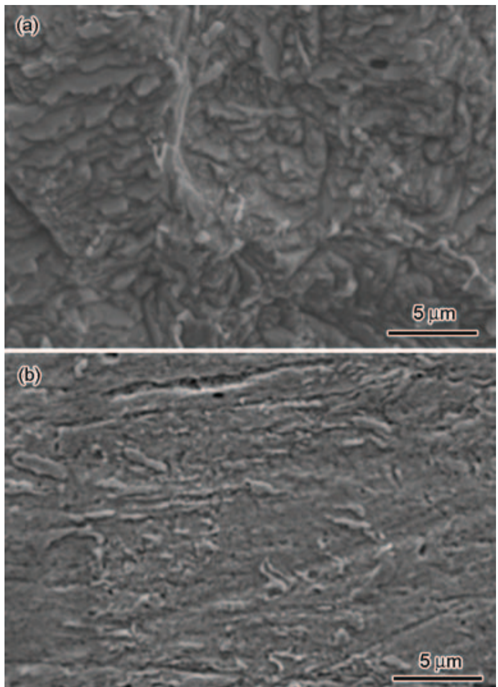


图7 Q235钢试片在盐酸中浸泡8 h后的表面SEM像

Fig.7 Surface morphologies of Q235 steel after immersion for 8 h in 1 mol·L^{-1} HCl solutions without (a) and with (b) 150 mg·L^{-1} ERE

4 结论

(1) 节节草提取物对Q235钢在1 mol·L^{-1}盐酸中的阴阳极腐蚀反应均有明显抑制作用，属于阴极抑制为主的混合型缓蚀剂，其缓蚀效率随浓度增加而增大，缓蚀性能在本实验温度范围内变化较小。

(2) 节节草提取物中的缓蚀分子在Q235钢表面的吸附具有自发性，吸附方式遵从Langmuir和Dhar-Flory-Huggins吸附模型。

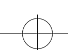
参考文献

[1] He X K, Chen B Z, Zhang Q F. Present development and prospect of inhibitor [J]. Mater. Prot., 2003, 36(8): 1
(何新快, 陈白珍, 张钦发. 缓蚀剂的研究现状与展望 [J]. 材料保护, 2003, 36(8): 1)

[2] Issaadi S, Douadi T, Zouaoui A, et al. Novel thiophene symmetrical Schiff base compounds as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media [J]. Corros. Sci., 2011, 53(4): 1484

[3] Li X X, Yang W Z. Inhibition of 1-propyl-2-methyl-3-alkyl benzimidazole on Q235 steel in HCl solution [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2012, 32(2): 168
(李相旭, 杨文忠. 盐酸介质中1-丙基-2-甲基-3-烷基苯并咪唑盐对Q235钢的缓蚀作用 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(2): 168)

[4] Lebrini M, Traisnel M, Lagrenée M, et al. Inhibitive properties, ad-



sorption and a theoretical study of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles as corrosion inhibitors for mild steel in perchloric acid [J]. Corros. Sci., 2008, 50(2): 473

[5] Abdel-Gaber M, Ab-El-Nabey B A, Sidahmed I M, et al. Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media [J]. Corros. Sci., 2006, 48(9): 2765

[6] Chauhan L R, Gunasekaran G. Corrosion inhibition of mild steel by plant extracts in dilute HCl [J]. Corros. Sci., 2007, 49(3): 1143

[7] Zheng X W, Gong M, Zeng X G, et al. Inhibition of extractives from chinnamomum camphor leaves on carbon steel in H_2SO_4 solution [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2012, 24(1): 42
(郑兴文, 龚敏, 曾宪光等. 樟树叶提取液在硫酸介质中对碳钢的缓蚀作用 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(1): 42)

[8] Emeka E O, Demian I N, Maduabuchi A C, et al. Characterization and experimental and computational assessment of kola nitida extract for corrosion inhibiting efficacy [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 53(14): 5886

[9] Neda M-D, Natasa S, Jelena C, et al. Phenolic compounds in field horsetail (*Equisetum arvense L.*) as natural antioxidants [J]. Molecules, 2008, 13(7): 1455

[10] Yu H W, Yan M M, Yang Z, et al. Chemical constituents of Equisetum ramosissimum [J]. Chin. Trad. Herbal Drugs, 2011, 42(3): 450
(于红威, 严铭铭, 杨智等. 节节草化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(3): 450)

[11] Bayola E, Kayakırılmaz K, Erbil M. The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel [J]. Mater. Chem. Phys., 2007, 104(1): 74

[12] Wang J, Cao C N, Chen J J, et al. Anodic desorption of inhibitors 1. the phenomenon of anodic desorption of inhibitors [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 1995, 15(4): 241
(王佳, 曹楚南, 陈家坚等. 缓蚀剂阳极脱附现象的研究 I.缓蚀剂阳极脱附现象 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(4): 241)

[13] Saleh M M, Atia A A. Effects of structure of the ionic head of cationic surfactant on its inhibition of acid corrosion of mild steel [J]. Appl. Electrochem., 2006, 36(8): 899

[14] Solmaz R, Kardas G, Yazici B, et al. Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2- amino- 5- mercapto- l,3,4- thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media [J]. Colloid. Surf., 2008, 312 (1)A: 7

[15] Lebrini M, Lagrenée M, Vezin H, et al. Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds [J]. Corros. Sci., 2007, 49(5): 2254

[16] Abelev E, Starosvetsky D, Ein-Eli Y. Enhanced copper surface protection in aqueous solutions containing short-chain alkanoic acid potassium salts [J]. Langmuir, 2007, 23(22): 11281

[17] Popova A, Raicheva S, Sokolova E, et al. Frequency dispersion of the interfacial impedance at mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives [J]. Langmuir, 1996, 12 (8): 2083

[18] Lorenz W J, Mansfeld F. Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods [J]. Corros. Sci., 1981, 21(9/10): 647

[19] Umoren S A, Gasem Z M, Obot I B. Natural products for material protection: Inhibition of mild steel corrosion by date palm seed extracts in acidic media [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52(42): 14855

[20] Hamdy H H. Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives Part II: Time and temperature effects and thermodynamic treatments [J]. Electrochim. Acta, 2007, 53(4): 1722

[21] Solmaz R, Şahin E A, Döner A, et al. The investigation of synergistic inhibition effect of rhodanine and iodide ion on the corrosion of copper in sulphuric acid solution [J]. Corros. Sci., 2011, 53(10): 3231

[22] Dhar H P, Conway B E, Joshi K M. On the form of adsorption isotherms for substitutional adsorption of molecules of different sizes [J]. Electrochim. Acta, 1973, 18(11): 789

